

УДК 661.863/868

И. Ю. Козловская, аспирант (БГТУ);**В. Н. Марцуль**, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ)**КИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА
КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ**

Важной областью охраны окружающей среды является переработка и вовлечение в производственный оборот отходов. Перспективным направлением переработки отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти является извлечение из него редкоземельных элементов. В работе проведено сравнение способов извлечения редкоземельных элементов из отходов минеральными кислотами, получены математические модели, отражающие зависимости степени извлечения целевых компонентов в кислотный экстракт, от условий проведения процесса.

An important area of environmental protection is processing and recycling of wastes. A perspective direction of recycling of dead-catalyst of petroleum hydrocarbon cracking is the extraction of rare earth elements. The current work compares methods of mineral acid extraction of rare earth elements from wastes and derives mathematical models that describe the impact of reaction conditions on the ratio of target components' extraction in acid liquor.

Введение. Одной из сложных проблем в охране окружающей среды является недостаточное вовлечение в хозяйственный оборот отходов производства, что приводит к потерям значительного количества вторичных материальных ресурсов, которые при соответствующей переработке могут быть переведены во вторичное сырье.

На предприятиях нефтепереработки серьезную проблему представляет отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти. Это отход четвертого класса опасности, который складывается в отвале производственных отходов, оказывая отрицательное воздействие на атмосферный воздух, почву и подземные воды.

Катализатор представляет собой композиционный материал, состоящий из матрицы и цеолита (чаще всего при производстве катализаторов крекинга применяют синтетические цеолиты типа Y). В качестве матрицы используют специально синтезированные алюмосиликаты. Они имеют минимальную активность, но обладают комплексом свойств, необходимых для обеспечения термической стабильности катализатора. Массовая доля цеолита, равномерно распределенного в матрице, составляет 3–20%* [1].

Цеолит Y получают в натриевой форме, которая неактивна в реакциях крекинга, поэтому для придания цеолиту высокой активности проводят замещение катионов натрия на катионы редкоземельных элементов. Технология модифицирования цеолитного компонента включает стадии ультрастабилизации (повышения решеточного модуля цеолита) и ионного обмена ионов натрия на ионы редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Sm) [2, 3]. При этом содержание редкоземельных элементов (РЗЭ) в катализаторе составляет 1,7–2,0% [4].

Среднее содержание редкоземельных элементов в породах $1 \cdot 10^{-3}$ – $6 \cdot 10^{-3}\%$, содержание в минералах (лопарит, эшинит, приорит, монацит и др.) изменяется в пределах – от 3 до 75% (в пересчете на оксиды) [4].

Редкоземельные элементы находят широкое применение в электронном и электрооптическом приборостроении, биомедицине, производстве катализаторов, в производстве люминофоров, промышленной керамики, сверхпроводников, постоянных магнитов, в металлургии и других областях.

Очевидно, что отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти, учитывая содержание в нем редкоземельных элементов, может рассматриваться в качестве перспективного сырья для их получения.

Известны способы извлечения РЗЭ из золошлаковых отходов, шламов глиноземных производств, фосфогипса с помощью кислотных реагентов, в качестве которых используются минеральные кислоты [5], жидкие карбоновые кислоты с числом атомов углерода в молекуле более 5 или их смеси [6]. Наиболее часто на практике используют серную и азотную кислоты.

Выделение соединений редкоземельных элементов из кислотных концентратов проводят их осаждением в виде труднорастворимых осадков (оксалатов, фторидов, гидроксидов и др.) либо экстракцией. Наиболее широкое применение нашли фосфорорганические экстрагенты, включающие нейтральные или кислые эфиры ортофосфорной кислоты или ее производных (три-н-бутилфосфат, дибутилфосфат и др.) [5].

Ранее отработанный катализатор крекинга углеводородов в качестве сырья для получения редкоземельных элементов не рассматривался

* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание.

и исследования процессов их выделения из этого отхода не проводились.

Основная часть. Цель исследования – определение условий проведения кислотного выщелачивания редкоземельных элементов из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти, обеспечивающих максимальный выход целевых продуктов.

Объектом исследования в работе являлся отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти, отобранный на ОАО «Мозырский нефтеперерабатывающий завод». Ежегодно на предприятии образуется до 2 тыс. т этого отхода.

Контроль эффективности процесса кислотного выщелачивания РЗЭ проводили по изменению состава отработанного катализатора. При этом определяли содержание не только редкоземельных элементов, но и алюминия, который в значительных количествах извлекается в кислотный экстракт.

Исследования качественного и количественного состава катализатора проводили спектроскопическим методом, содержание редкоземельных элементов в экстракте определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии, содержание алюминия в кислотном экстракте – фотометрическим методом [8].

При планировании эксперимента выбор значимых факторов и уровней их варьирования проводили на основании результатов однофакторного эксперимента, в ходе которого была определена зависимость степени кислотного выщелачивания редкоземельных элементов от концентрации кислот, времени проведения процесса, температуры обработки.

Дисперсный состав отработанного катализатора стабилен, поэтому как фактор не учитывался. Для получения математической модели процесса выщелачивания проводили дробный факторный эксперимент.

Для обработки отработанного катализатора крекинга использовали концентрированные серную (концентрация 98%, плотность 1,8361 кг/м³) и азотную (концентрация 64%, плотность 1,3866 кг/м³) кислоты и их растворы, полученные разбавлением концентрированных кислот водой в соотношении 1 : 1 и 1 : 2. Температуру проведения процесса изменяли в диапазоне от 25 до 90°C, время обработки составляло 1–3 ч. Экстракцию проводили при перемешивании.

В ходе эксперимента было установлено, что при одинаковых условиях проведения процесса кислотного выщелачивания степень извлечения целевых компонентов серной и азотной кислотами существенно отличаются.

Максимальное извлечение редкоземельных элементов серной кислотой (53%) наблюдается

при ее разбавлении водой в соотношении 1 : 2, температуре 25°C и времени обработки 2 ч. Дальнейшее увеличение времени обработки не влияет на выход РЗЭ.

Наибольшая степень экстракции азотной кислотой (99,9%) достигается при использовании разбавленного водой в соотношении 1 : 1 раствора, температуре 90°C и времени проведения процесса 2 ч.

Однако при использовании концентрированных кислот и при минимальных температуре (25°C) и времени (1 ч) обработки, степень извлечения редкоземельных элементов из отработанного катализатора крекинга для азотной и серной кислот отличается незначительно и составляет около 50%.

На рис. 1 представлена диаграмма, отражающая зависимость степени кислотного выщелачивания редкоземельных элементов от вида используемой кислоты при одинаковых условиях проведения процесса.

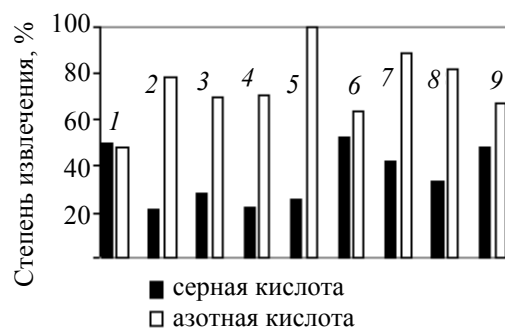


Рис. 1. Диаграмма выщелачивания редкоземельных элементов:

- 1 – концентрированная кислота, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 1$ ч;
- 2 – разбавление водой 1 : 1, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 1$ ч;
- 3 – разбавление водой 1 : 2, $T = 90^\circ\text{C}$, $t = 1$ ч;
- 4 – концентрированная кислота, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 2$ ч;
- 5 – разбавление водой 1 : 1, $T = 90^\circ\text{C}$, $t = 2$ ч;
- 6 – разбавление водой 1 : 2, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 2$ ч;
- 7 – концентрированная кислота, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 1$ ч;
- 8 – разбавление водой 1 : 1, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 3$ ч;
- 9 – разбавление водой 1 : 2, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 3$ ч

Зависимость степени кислотного выщелачивания от концентрации кислоты, времени обработки и температуры является нелинейной.

Модель, позволяющая описать этот процесс при обработке отработанного катализатора азотной кислотой, имеет следующий вид:

$$Z = -22,8123 + 153,3597x_1 + 0,8927x_2 + 0,4939x_3 - 124,6236x_1^2 - 0,0049x_2^2 - 0,0016x_3^2.$$

Модель процесса выщелачивания при обработке серной кислотой представлена ниже:

$$Z = 138,6431 - 3,6868x_1 - 4,2317x_2 - 0,1805x_3 + 6,4091x_1^2 - 0,0343x_2^2 - 0,0010x_3^2,$$

где Z – степень извлечения редкоземельных элементов; x_1 – концентрация кислоты, %; x_2 – температура, °C; x_3 – время, ч.

Адекватность модели оценивали на основании критерия Фишера. Модель является адекватной при обработке отработанного катализатора крекинга как азотной, так и серной кислотой.

Полученные зависимости позволяют выделить область факторного пространства, в которой степень извлечения редкоземельных элементов из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти при проведении выщелачивания азотной кислотой находится на приемлемом уровне.

Зависимости степени извлечения редкоземельных элементов от параметров кислотного выщелачивания при использовании азотной кислоты представлены на рис. 2–4.

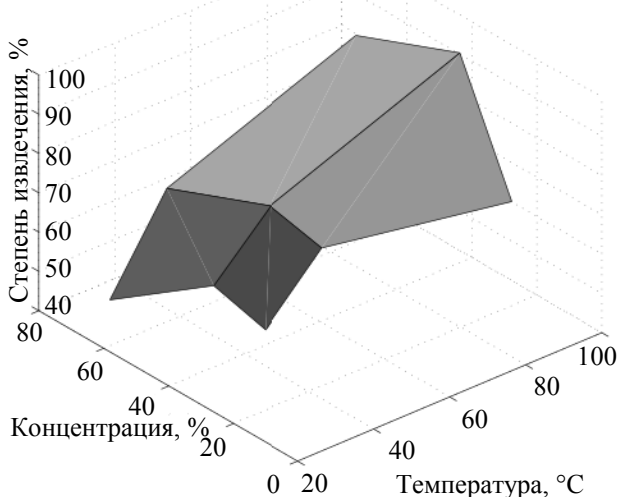


Рис. 2. Зависимость степени выщелачивания РЗЭ от температуры процесса и концентрации кислоты

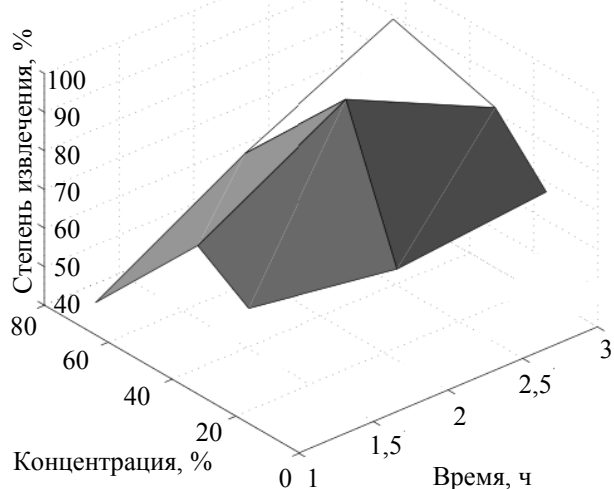


Рис. 3. Зависимость степени выщелачивания РЗЭ от концентрации кислоты и времени обработки

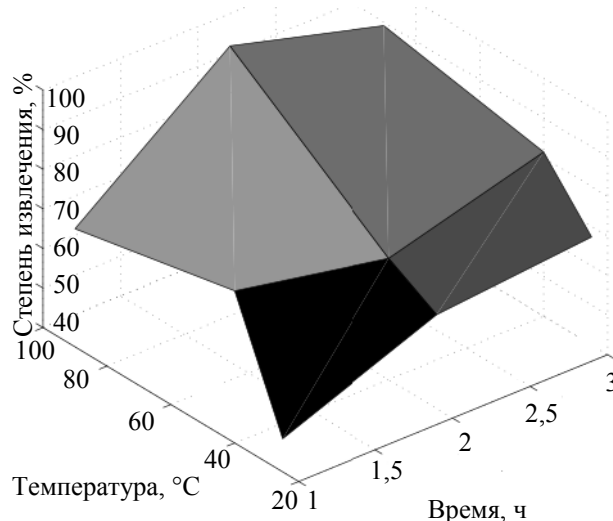


Рис. 4. Зависимость степени выщелачивания РЗЭ от температуры процесса и времени обработки

Влияние исследуемых факторов на степень извлечения редкоземельных элементов при обработке серной кислотой отражают поверхности отклика, представленные на рис. 5–7.

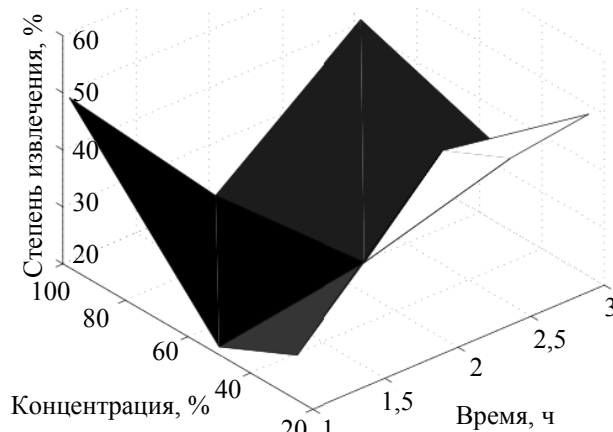


Рис. 5. Зависимость степени выщелачивания РЗЭ от концентрации кислоты и времени обработки

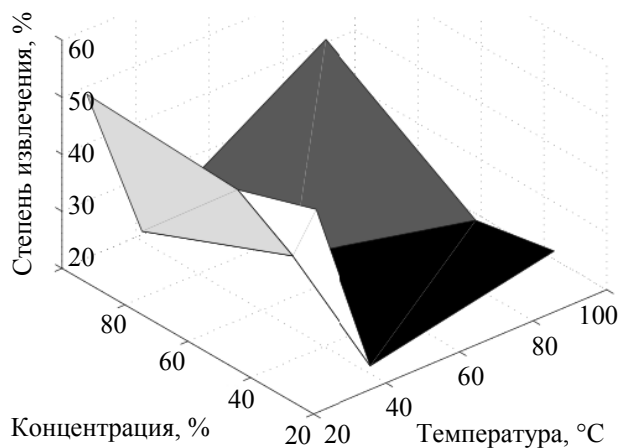


Рис. 6. Зависимость степени выщелачивания РЗЭ от температуры процесса и времени обработки

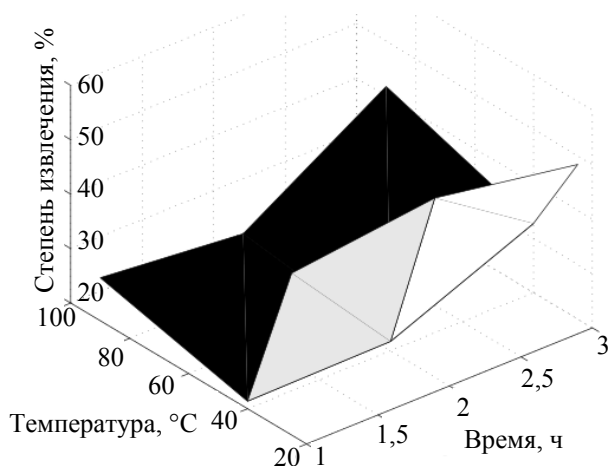


Рис. 7. Зависимость степени выщелачивания РЗЭ от температуры процесса и времени обработки

Степень кислотного выщелачивания составляет не менее 85% при обработке отработанного катализатора азотной кислотой в диапазоне концентраций 64–32%, продолжительности процесса от 2 до 3 ч и температуре 90°C. Извлечение не менее 90% редкоземельных элементов азотной кислотой достигается при температуре 80–90°C, в диапазонах концентраций кислоты – 32–64%, при времени обработки 1,75–3 ч.

При обработке отработанного катализатора крекинга серной кислотой в условиях, идентичных таковым при выщелачивании азотной кислотой, максимальная степень извлечения редкоземельных элементов значительно ниже. Для серной кислоты она составляет не менее 50% и достигается при использовании кислот с концентрацией 24,5–49,0%, в диапазоне температур 25–40°C, при времени обработки 1–3 ч.

Таким образом, при использовании азотной и серной кислот в качестве выщелачивающих агентов редкоземельных элементов из отработанного катализатора крекинга наиболее значимым фактором является вид и концентрация кислоты.

Заключение. Отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти возможно использовать в качестве источника редкоземельных элементов, являющихся ценными продуктами для различных отраслей промышленности. Установлено, в качестве выщелачивающих агентов рекомендуется использовать серную и азотную кислоты. В зависимости от вида выщелачивающего агента процесс обработки реализуется в различных условиях. Так для азотной кислоты извлечение 85,0–99,9% редкоземельных элементов наблюдается в диапазоне концентраций 64–32%, время проведения процесса – 1,75–3 ч при температуре 80–90°C.

Для серной кислоты максимальное извлечение РЗЭ составляет 45–53% и достигается при концентрации кислоты 24,5–49,0%, в диапазоне температур 25–40°C при продолжительности обработки 1–3 ч. При использовании азотной кислоты с концентрацией 32% степень извлечения целевых компонентов достигает 99,9%, температура процесса 90°C, время обработки – 2 ч. Максимальное извлечение редкоземельных элементов серной кислотой составляет 53% при использовании кислоты с концентрацией 49%, температура процесса 25°C и времени обработки 2 ч.

Литература

1. Каминский, Э. Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин. – М.: Техника: ООО «ТУМА ГРУПП», 2001. – 384 с.
2. Доронин, В. П. Химический дизайн катализаторов крекинга / В. П. Доронин, Т. П. Сорокина // Рос. хим. ж. – 2007. – Т. LI, № 4. – С. 23–28.
3. Пигузова, Л. И. Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии / Л. И. Пигузова. – М.: Химия, 1974. – 176 с.
4. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей / А. К. Мановян. – М.: Колос, 2004. – 456 с.
5. Рябчиков, Д. И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Д. И. Рябчиков, В. А. Рябухин. – М.: Наука, 1966. – 455 с.
6. Способ извлечения редкоземельных металлов и иттрия из углей и золошлаковых отходов от их сжигания: пат. 2293134 РФ, МПК С 22 В 59/00, С 22 В 3/06, С 22 В 3/26 / В. И. Кузьмин, Г. Л. Пашков, Н. В. Карцева, С. С. Охлопков, В. Р. Кычкин, А. М. Сулейманов; заявитель ИХХТ СО РАН, ОАО «Ниже-Ленское». – № 200511610/02; заявл. 26.05.2005; опубл. 10.02.2007 // Бюл. – 2007. – № 4. – 103 с.
7. Способ извлечения алюминия, кальция и редкоземельных металлов из красных шламов глиноземных производств: пат. 2034066 РФ, МПК 6 С 22 В 21/00, 26/20, 59/00, С 01 F 7/02 / П. В. Комаров, В. К. Молотилкин, М. С. Поляков, А. Ю. Шильников; заявитель Производственно-коммерческая фирма «ТНП-Индастри»; заявл. 01.12.92; опубл. 30.04.95 // Бюл. – 1995. – № 12.
8. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология: в 3 кн: учебник для ВУЗов / С. С. Коровин [и др.]; под ред. С. С. Коровина. – М.: МИСИС, 1996. – Кн. 1. – 376 с.
9. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – М.: Химия, 1965. – 976 с.

Поступила 28.02.2011